### **PCT**

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



#### INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C09J 133/08, C08F 220/12, C09J 7/02 // (C08F 220/12, 212:06, 220:20, 2:22) (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/68335

A1 |

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

16. November 2000 (16.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/03811

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. April 2000 (27.04.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 20 807.7

6. Mai 1999 (06.05.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GERST, Matthias [DE/DE]; Haardter Strasse 30b, D-67433 Neustadt (DE). AUCHTER, Gerhard [DE/DE]; Paray-le-Monial-Strasse 10, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SCHULER, Bernhard [DE/DE]; Hans-Sachs-Ring 44, D-68199 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: CONTACT BONDING ADHESIVES

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBSTOFFE

#### (57) Abstract

The invention relates to contact bonding adhesives containing an aqueous polymer dispersion which is characterized in that the polymer is made up of 55 to 99.9 wt. % of at least one  $C_1-C_{12}$  alkyl(meth)acrylate (monomers a); 0.05 to 20 wt. % of at least one vinyl-aromatic compound (monomers b); 0.05 to 10 wt. % of at least one ethylenically unsaturated hydroxy compound (monomers c); 0 to 10 wt. % of an ethylenically unsaturated acid or of an acid anhydride (monomers d); and 0 to 30 wt. % of other ethylenically unsaturated compounds (monomers e), whereby the indications of weight refer to the polymer, and the polymer dispersion contains an emulsifier of which up to 5 wt. % consists of C atoms (referred to as an aromatic emulsifier), or contains an emulsifier mixture of which up to 10 wt. % consists of an aromatic emulsifier.

#### (57) Zusammenfassung

Haftklebstoffe, enthaltend eine wässrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer aufgebaut ist aus 50 bis 99.9 Gew.-% mindestens eines C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkyl(meth)acrylats (Monomere a); 0.05 bis 20 Gew.-% mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (Monomere b); 0.05 bis 10 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Hydroxyverbindung (Monomere c); 0 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Säure oder eines Säureanhydrids (Monomere d); und 0 bis 30 Gew.-% andere ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere e); wobei die Gewichtsangaben auf das Polymer bezogen sind und die Polymerdispersion einen Emulgator, der zu mindestens 5 Gew.-% aus aromatischen C-Atomen besteht (kurz aromatischer Emulgator genannt) oder ein Emulgatorgemisch, welches zu mindestens 10 Gew.-% aus einem aromatischen Emulgator besteht, enthält.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenicn
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	1E	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnanı
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
i							

Haftklebstoffe

#### Beschreibung

5

Haftklebstoffe, enthaltend eine wäßrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aufgebaut ist aus

- 50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkyl (meth) acrylats

  (Monomere a)
  - 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (Monomere b)
- 15 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Hydroxyverbindung (Monomere c)
  - 0 bis 10 Gew.-%. einer ethylenisch ungesättigten Säure oder eines Säureanhydrids (Monomere d) und

- 0 bis 30 Gew.-% andere ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere e)
- wobei die Gewichtsangaben auf das Polymer bezogen sind und die 25 Polymerdispersion einen Emulgator, der zu mindestens 5 Gew.-% aus aromatischen C-Atomen besteht (kurz aromatischer Emulgator genannt) oder ein Emulgatorgemisch, welches zu mindestens 10 Gew.-% aus einem aromatischen Emulgator besteht, enthält.
- 30 Haftklebstoffe bilden einen bleibenden klebrigen Film, der schon unter geringem Druck bei Raumtemperatur an den verschiedensten Oberflächen haftet (eng.: pressure sensitive adhesives (PSA). Haftklebstoffe dienen zum Herstellen selbstklebender Erzeugnisse wie Selbstklebeetiketten, -bänder oder -folien. Derartige
- 35 Produkte lassen sich sehr einfach anwenden und ermöglichen ein schnelles Arbeiten beim Verkleben. Es sind im Gegensatz zu Kontaktklebemassen keine Ablüftzeiten erforderlich. Auch eine sog. "offene Zeit", innerhalb der die Verklebung ausgeführt werden muß, existiert nicht. Die Qualität eines selbstklebenden
- 40 Artikels hängt im wesentlichen davon ab, ob die innere Festigkeit (Kohäsion) und die Haftung des Klebstoffilms auf der zu beklebenden Oberfläche (Adhäsion) entsprechend der Anwendung aufeinander abgestimmt sind.
- 45 Insbesondere bei Haftklebstoffen für Folien, Klebebänder oder Etiketten muß die Kohäsion so groß sein, daß beim Stanzen und Schneiden kein Fadenziehen bzw. Kantenaustritt auftritt, da es

sonst zu Verschmutzungen der Schneidewerkzeuge und Verklebung der Schnittflächen kommt. Gleichzeitig soll die Adhäsion auf einem hohen Niveau liegen, um eine gute Haftung auf dem zu beklebenden Substrat zu erreichen.

5

Adhäsion und Kohäsion sind im allgemeinen nicht unabhängig voneinander optimierbar. Gewünscht sind Maßnahmen, die entweder das Niveau beider Eigenschaften anheben oder zumindest eine Eigenschaft unverändert erhalten, während sich die jeweils andere 10 verbessert.

Haftklebstoffe bzw. Klebstoffe auf Basis von Polyacrylatdispersionen, sind z.B. aus WO 98/06763, WO 98/23656, oder EP-A-625 557 bekannt. Derartige Copolymerisate zeigen noch nicht 15 das gewünschte Adhäsions-, Kohäsionsniveau, bzw. Adhäsions-, Kohäsionsverhältnis. Aus DE 19818394 (0Z48974) sind Haftklebstoffe mit aromatischen Emulgator bekannt.

Aufgabe der vorliegende Erfindung waren Haftklebestoffe mit 20 verbesserter Adhäsion und/oder Kohäsion. Demgemäß wurden die oben definierten Haftklebestoffe gefunden.

Das Polymer der wäßrigen Polymerdispersion ist aus den eingangs definierten Monomeren a) bis e) aufgebaut.

25

Bei den Monomeren a) handelt es sich um  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl (meth) acrylat, insbesondere auch um Gemische der Alkyl (meth) acrylate.

In Betracht kommen bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylate.

30

Genannt seien z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylacrylat.

Bei Monomeren b) handelt es sich vorzugsweise um  $\alpha$ -Methylstyrol 35 oder Styrol.

Besonders bevorzugt ist Styrol. Der Gehalt an Monomeren b) im Polymer liegt vorzugsweise bei maximal 10, insbesondere maximal 5, besonders bevorzugt maximal 3 Gew.-%, der Gehalt liegt vorzugs-40 weise über 0,1 Gew.-%, insbesondere über 0,5.

Bei Monomeren c) handelt es sich vorzugsweise um  $C_1 - C_{18}$ -Hydroxyalkyl (meth) acrylate.

45 Besonders bevorzugt sind C2 bis C8 Hydroxyalkyl (meth) acrylate.

3

Genannt seien z.B. Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat oder Hydroxy n-Butylacrylat bzw. -methacrylat.

Besonders bevorzugt ist Hydroxypropyacrylat oder Hydroxypropylme-5 thacrylat.

Der Gehalt der Monomeren c) im Polymer liegt vorzugsweise bei bis zu 10, insbesondere 5, besonders bevorzugt 3 Gew.-%, der Gehalt beträgt vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, insbesondere mindese10 tens 0,5 Gew.-%.

Monomere d) sind z.B. ethylenisch ungesättigte Monomere mit insbesondere Carbonsäuregruppen wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, ethylenisch ungesättigte Säureanhydride oder Halbester, wie

- 15 Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure- bzw. Fumarsäurehalbester. Bevorzugt sind Acrylsäure oder Methacrylsäure. Der Gehalt an Monomeren d) liegt vorzugsweise bei maximal 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer.
- 20 Weitere Monomere e) können beliebiger Art sein. Bevorzugt genannt seien z.B. Vinylester Olefine, Diolefine, ethylenisch ungesättigte Amide oder Nitrile, etc.

Das Polymerisat besteht vorzugsweise aus

25

```
60 bis 99,5 Gew.-% Monomere a)
0,05 bis 5 Gew.-% Monomere b)
0,05 bis 5 Gew.-% Monomere c)
0 bis 5 Gew.-% Monomere d)
30 0 bis 25 Gew.-% Monomere e)
```

und besonders bevorzugt aus

```
75 bis 99,8 Gew.-% Monomere a)
35 0,1 bis 3 Gew.-% Monomere b)
0,1 bis 3 Gew.-% Monomere c)
0 bis 5 Gew.-% Monomere d)
0 bis 15 Gew.-% Monomere e)
```

40 Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

4

Die Glasübergangstemperatur (Tg) des Polymeren liegt bevorzugt zwischen - 60°C und + 10°C, besonders bevorzugt zwischen - 50°C und - 10°C und ganz besonders bevorzugt zwischen - 50°C und -20°C.

5

Die Herstellung des Polymeren erfolgt vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

10 Bei der Emulsionspolymerisation werden üblicherweise ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

Im vorliegenden Fall wird erfindungsgemäß ein Emulgator, der zu
15 mindestens 5 Gew.-% aus aromatischen C-Atomen besteht (kurz
aromatischer Emulgator genannt) oder ein Emulgatorgemisch,
welches mindestens 10 Gew.-% eines solchen aromatischen
Emulgators, bezogen auf die gesamte Emulgatormenge, enthält,
verwendet.

20

Vorzugsweise besteht der aromatische Emulgator zu mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 20 Gew.-% aus aromatischen C-Atomen (d.h. C-Atome, die Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sind.)

25

Der Anteil der aromatischen C-Atome liegt im allgemeinen unter 80 Gew.-%.

Vorzugsweise handelt es sich beim aromatischen Emulgator um einen 30 ionischen Emulgator, insbesondere um einen Emulgator mit ein oder zwei, vorzugsweise zwei Sulfatgruppen.

Das Molgewicht des Emulgators liegt vorzugsweise unter 2000, insbesondere unter 1000 g/mol.

35

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem aromatischen Emulgator um eine ionische Verbindung mit einem Molekulargewicht unter 2000 g/mol, welche mindestens eine Sulfatgruppe oder Sulfonatgruppen, vorzugsweise zwei Sulfatgruppen oder Sulfonatgruppen 40 mit zwei gegebenenfalls substituierte Phenylgruppen enthält.

Bevorzugt sind aromatische Emulgatoren mit ein oder zwei, vorzugsweise zwei Sulfonatgruppen.

45 Besonders bevorzugt handelt es sich um eine Verbindung der Formel

5

wobei X für O, S,  $CH_2$ , NH oder  $NR^7$ , ein oder zwei der Reste  $R^1$  bis  $R^6$  für eine Gruppe  $SO_3^{\Theta}$   $K^{\Theta}$  und die übrigen Reste  $R^1$  bis  $R^6$  für H oder eine  $C_1$  -  $C_{18}$  Alkylgruppe,  $R^7$  für eine  $C_1$ - $C_{18}$  Alkylgruppe K 10 für ein Gegenkation stehen.

Vorzugsweise steht X für O. Vorzugsweise stehen ein oder zwei der Reste  $R^1$  bis  $R^6$  für eine  $C_1$ - $C_{18}$  Alkylgruppe, insbesondere für eine  $C_6$ - $C_{18}$  Alkylgruppe und die übrigen Reste  $R^1$  -  $R^6$  für H-Atome und 15 die Sulfonatgruppen.

Bei K handelt es sich vorzugsweise um ein Gegenkation; ausgewählt aus z.B. den Alkalimetallen, Ammonium oder auch Wasserstoff. Besonders bevorzugt ist Natrium. Bei Verbindungen der Formel I handelt es sich üblicherweise auch um ein Gemisch von Verbindungen mit unterschiedlichen Substitutionsgrad (mono- oder dialkyliert) und unterschiedlichen Substitutionsposition der Substitutienten (der Sulfonatgruppen und der ein oder zwei Alkylgruppen). Verbindungen mit der Formel I werden unter dem Warenzeichen 25 Dowfax® 2A von Dow Chemical Company vertrieben.

Gegenüber der alleinigen Verwendung eines aromatischen Emulgators ist die Verwendung eines Gemisches aus einem aromatischen Emulgator und einem Emulgator ohne aromatischen C-Atome (nicht 30 aromatischer Emulgator) bevorzugt.

Bei dem nichtaromatischen Emulgator handelt es sich bevorzugt um einen solchen der Formel

35 
$$R^8-O-(Z-O)_D-SO_3^-k^+$$
 II

wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

R8: C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>
40
2: CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> oder CH-CH<sub>2</sub>, bevorzugt CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

CH<sub>3</sub>

45 n: eine ganze Zahl von 1 bis 40, vorzugsweise von 2 bis 30

6

K+: ein Kation, z.B. H+ ein Alkalikation von z.B. Na, K oder Ammonium

Unter Verbindungen der Formel II sollen auch Verbindungen mit 5 sowohl

10

40

verstanden werden.

Verbindungen der Formel II werden z.B. unter der Bezeichnung Dis-15 ponil® FES 77 von Henkel vertrieben.

Das Emulgatorgemisch besteht vorzugsweise aus

20 bis 95 Gew.-% eines aromatischen Emulgators, insbesondere 20 dem der Formel I und

5 bis 80 Gew.-% eines nicht-aromatischen Emulgators, insbesondere dem der Formel II

- 25 Vorzugsweise beträgt der Anteil des aromatischen Emulgators 30 bis 95 Gew.-% und die des nicht aromatischen Emulgators 5 bis 70 Gew.-%, wobei die Gewichtsangaben auf die Gesamtmenge der Emulgatoren bezogen sind.
- 30 Der Emulgator bzw. das Emulgatorgemisch wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 5, besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet. Die erhaltene Polymerdispersion enthält demgemäß die genannten Emulgatormengen.

Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid.

Geeignet sind insbesondere sogenannte Reduktions-, Oxidations (Red-Ox)-Initiator Systeme.

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist 45 anorganischem Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

7

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z.B. um Alkali5 metallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit,
Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure wie
Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer
Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie
Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die
10 Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher
Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren
Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Ei15 sen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente,
können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

20

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wäßrigen Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser 25 bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 30 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Weiterhin können bei der Polymerisation auch Regler eingesetzt
35 werden, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind
z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert. Butylmercaptan,
Thioglykolsäureethylacrylester, Mercaptoethanol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert. Dodecylmercaptan. Der Anteil dieser
Regler kann insbesondere 0 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,02
40 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf das Polymerisat, betragen.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 100, vorzugsweise 50 bis 95°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit 45 mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließ-

35

lich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden.
Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des
Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des
Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich
getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in
reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich,
stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles
unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisations10 zone zuführt.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach 25 Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden 30 zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wäßrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew. -% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die

- 40 Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität
- 45 bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen

9

Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

Die erhaltenen Polymere, bzw. Polymerdispersionen werden als 5 Haftklebstoffe verwendet. Insbesondere eigenen sie sich als Haftklebstoffe für Etiketten oder Klebebänder.

Die Polymeren werden vorzugsweise in Form ihrer wäßrigen Dispersion verwendet. Die wäßrigen Polymerdispersionen können 10 ohne weitere Zusatzstoffe als Haftklebstoffe Verwendung finden.

Bei der Verwendung als Haftklebstoff kann den Polymerisaten bzw. den wäßrigen Dispersionen der Polymerisate ein Tackifier, d.h. ein klebrigmachendes Harz zugesetzt. Tackifier sind z.B. aus 15 Adhäsive Age, Juli 1987, Seite 19-23 oder Polym.

Mater. Sci. Eng. 61 (1989), Seite 588-592 bekannt.

Tackifier sind z.B. Naturharze, wie Kolophoniumharze und deren durch Disproportionierung oder Isomerisierung, Polymerisation,

- 20 Dimerisation, Hydrierung entstehenden Derivate. Diese können in ihrer Salzform (mit z.B. ein- oder mehrwertigen Gegenionen (Kationen) oder bevorzugt in ihrer veresterten Form vorliegen. Alkohole, die zur Veresterung verwendet werden, können ein- oder mehrwertig sein. Beispiele sind Methanol, Ethandiol, Diethylen-25 glykol, Triethylenglykol, 1,2,3-Propanthiol, Pentaerythrit.
  - Des weiteren finden auch Kohlenwasserstoffharze, z.B. Cumaron-Inden-Harze, Polyterpen-Harze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis ungesättigter CH-Verbindungen, wie Butadien, Penten, Methylbuten,
- 30 Isopren, Piperylen, Divinylmethan, Pentadien, Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexadien, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol Verwendung.
- Als Tackifier werden zunehmend auch Polyacrylate, welche ein 35 geringes Molgewicht aufweisen, verwendet. Vorzugsweise haben diese Polyacrylate ein gewichtsmittleres Molekulargewicht Mw unter 30 000. Die Polyacrylate bestehen bevorzugt zu mindestens 60, insbesondere mindestens 80 Gew. % aus C1-C8 Alkyl (meth) acrylaten.
- 40 Bevorzugte Tackifier sind natürliche oder chemisch modifizierte Kolophoniumharze. Kolophoniumharze bestehen zum überwiegenden Teil aus Abietinsäure oder Abietinsäurederivaten.

10

Die Tackifier können in einfacher Weise den erfindungsgemäßen Polymerisaten, bevorzugt den wäßrigen Dispersionen der Polymerisate zugesetzt werden. Vorzugsweise liegen die Tackifier dabei selber in Form einer wäßrigen Dispersion vor.

5

Die Gewichtsmenge der Tackifier beträgt vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-Teile. besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-Teile. bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymerisat. (fest/fest).

10 Neben Tackifiern können z.B. noch weitere Additive z.B. Verdikkungsmittel, Entschäumer, Weichmacher, Pigmente, Netzmittel oder Füllstoffe bei der Verwendung als Haftklebstoff Verwendung finden. Die erfindungsgemäßen Haftklebstoffe enthalten daher neben der wäßrigen Polymerdispersion gegebenenfalls noch Tackifier 15 und/oder die vorstehenden Additive.

Die Haftklebstoff können durch übliche Methoden, z.B. durch Rollen, Rakeln, Streichen etc. auf Substrate, z.B. Papier oder Polymer-Folien, bevorzugt bestehend aus Polyethylen, Poly-

- 20 propylen, das biaxial oder monoaxial verstreckt sein kann, Polyethylenterephthalat, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid oder Metall aufgebracht werden. Das Wasser kann bevorzugt durch Trocknung bei 50 bis 150°C entfernt werden. Zur späteren Verwendung kann die mit Haftklebstoff beschichtete Seite der
- 25 Substrate, z.B. der Etiketten, mit einem Releasepapier, z.B. mit einem silikonisierten Papier, abgedeckt werden.

Die erfindungsgemäßen Haftklebstoffe zeigen eine verbesserte Adhäsion und Kohäsion, bzw. ein verbessertes Adhäsions-/Kohä-30 sionsverhältnis.

#### Beispiele

A) Prüfmethoden

35

40

45

a) Herstellung der Prüfstreifen

Die zu prüfende Dispersion wird mit einer Rakel in dünner Schicht auf ein silikonisiertes Papier aufgetragen und 3 min bei 90°C getrocknet. Die Spalthöhe der Rakel wird dabei so gewählt, daß sich für den getrockneten Klebstoffe eine Auftragsmenge von 19-21 g/m² ergibt. Auf den getrockneten Klebstoff wird eine handelsübliche OPP-Folie (30µ, Corona vorbehandelt) aufgelegt und mit einem Handroller fest angerollt. Das so hergestellte Folienlaminat wird in Streifen von 0,5 inch und von 2,5 cm Breite geschnitten. Diese Strei-

11

fen werden vor der Prüfung mindestens 24h im Normklima gelagert.

 b) Prüfung der Scherfestigkeit als Maß für die Kohäsion (in Anlehnung an FINAT FTM 7)

Nach Abziehen des silikonisierten Papiers wird der FolienPrüfstreifen so auf den Rand eines Prüfblechs aus Edelstahl
verklebt, daß sich eine Verklebungsfläche von 2,5 x 2,5 cm
ergibt. 10 Minuten nach dem Verkleben wird am überstehenden
Ende des Folienstreifens ein 1000 g-Gewichts befestigt und
das Prüfblech senkrecht aufgehängt. Umgebungsbedingungen:
23°C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit. Als Scherfestigkeit
wird die Zeit bis zum Versagen der Verklebung unter Einfluß
des Gewichts als Mittelwert aus den Ergebnissen von drei
Prüfkörpern in Minuten angegeben.

c) Prüfung der Schälfestigkeit als Maß für die Adhäsion (in Anlehnung an FINAT FTM 1)

Nach Abziehen des silikonisierten Papiers wird ein 2,5 cm breiter Folien-Prüfstreifen auf ein Prüfblech aus Edelstahl verklebt. Umgebungsbedingungen: 23°C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit. 1 Minute nach der Verklebung (Substrat Afero) bzw. 24 Stunden nach der Verklebung (Substrat Polyethylen) wird der Streifen mit Hilfe einer Zugprüfmaschine in einem Winkel von 180°C mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min abgezogen. Als Schälfestigkeit wird die dafür im Mittel erforderliche Kraft in N/2cm als Mittelwert aus den Ergebnissen von drei Prüfkörpern angegeben.

B) Herstellung der Dispersionen:

Vergleichsbeispiel V1:

In einem Polymerisationsreaktor wird eine Lösung von 0,76 g
Ascorbinsäure in 200 g Wasser auf 90°C unter Rühren erwärmt und
dann unter weiterem Rühren eine wäßrige Lösung von 20,27 g
Natriumperoxidsulfat (Konzentration 7 Gew.-%) zugegeben. Nach 5
40 min. wird Zulauf 1 gestartet und in den ersten 6 min mit einer
Zulaufgeschwindigkeit von 1,3 g/min dosiert. Dann wird für die
nächsten 13 min die Zulaufgeschwindigkeit von Zulauf 1 auf 1,4 g/
min, für weitere 13 min auf 2,9 g/min und dann für weitere 13 min
auf 4,3 g/min erhöht. Die Zulaufgeschwindigkeit wird dan auf 7,73
45 g/min gesteigert und über weitere 225 min konstant gehalten.
Zeitgleich mit Zulauf 1 wird der Zugabe der Lösung von 5,16 g
Natriumperoxidsulfat in 68 g Wasser gestartet und mit konstanter

12

Zulaufgeschwindigkeit in 270 min dosiert. Nach dem Ender des Zulaufs 1 werden bei 90°C unter Rühren zeitgleich 15 g einer 10%igen Lösung von tert.-Butylhydroperox in Wasser sowie in Lösung von 1,5 g Natriumdisulfit in einer Mischung aus 34,3 g Wasser und 0,9 g Aceton zudosiert. Letztlich werden bei 90°C in 15 min 15 g einer wässrigen Lösung (50 %ige) eines Sulfobernsteinsäuredioktylesters zugegeben.

Der Feststoffgehalt der Dispersionen ist auf 68 bis 70 % einge-

10

Zulauf 1:

287 g Wasser

50 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters von mit 30 Ethylenoxideinheiten ethoxi-

15 liertem Dodecanol (Disponil FES77)

6,7 g einer 45 %igen wäßrien Lösung des Natriumsalzes des mit einem  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkylrest und mit zwei Sulfonylresten derivatisierten Diphyenlethers (Dowfax 2A1)

30 g einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Natronlauge

20 7,5 g Acrylsäure AS (0,5 %)

165 g Methylmethacyrlat MMA (11 %)

1327,5 g 2-Ethylhexylacrylat EHA (88,5 %)

Bei den anderen angegebenen Beispielen wurde wie beim Vergleichs-25 beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß in Zulauf 1 die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Monomermengen verwendet wurden.

Folgende Abkürzugen wurden verwendet:

30 V: Vergleichsbeispiele

E: erfindungsgemäße Beispiele

EHA: 2-ethylhexylacrylat

BA: n-Butylacrylat VAc: Vinylacetat

35 MMA: Methylmethacrylat

AS: Acrylsäure

S: Styrol

HPA: Hydroxyproylacrylat

S (Afera): Schälfestigkeit auf Afera, sofort

40 S (PE): Schälfestigkeit auf Polyethylen nach 24 h

K: Kohāsion in [min] auf Afera pphm. Prozent bezogen auf Monomere

Emulgator a: 1.0 pphm Disponil FES77, 0.2 pphm Dowfax 2A1

45

Emulgator b: 1.2 pphm Disponil FES77

Emulgator c: 1.2 pphm Steinapol NLS (45 %ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes von Laurylsulfat

Emulgator d: 1.2 pphm Texapon NSO-IS (28 %ige wäßrige Lösung des 5 Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters von mit 2-3 Ethylen-oxideinheiten ethoxiliertem Dodecanol)

Tabelle 1:

14

								14	=									
Tg	-49	-48,9	-49	-53	-50	-48	-45	-48,3	-49,7	-45,9	-31	-39,8	-49	77-	-42	£9-	-62,6	-61
Ж	1553	2013	2832	898	843	1242	1728	2629	5333	595	>7200	>7200	61	>7200	>7200	63	373	186
(BE)	4,3	3,9	4,4	13,3	3,9	5	4,5	5	5,3	8,4	2,8	3,9	11,2	4,7	5'5	2,5	4,1	2,7
S (Afera)	3,7	3,9	3,8	4,8	3,9	3,9	3,9	4	4,7	4,2	3,3	3,8	6,4	3,8	9'8	1,6	2,5	1,7
нРА		,		ŕ	1	2	5	1	2	5	2	2	2	•	2	•	-	7
တ		1	2	5	•	,		-1	2	5	2	2	11		2		2	•
AS	0,5	0,5	0,5	0,5	9,5	5'0	0,5	9'0	0,5	9'0	0,5	0,5	0,5	9'0	9'0	0,5	9'0	0,5
MMA	11	10	6	9	11	11	11	10	6	9	6	6		8	10	•	·	•
VAC														ھ	8			
ВА											86,5	46,5						
EHA	88,5	88,5	88,5	88,5	87,5	86,5	83,5	87,5	86,5	83,5		40	86,5	81,5	79,5	99,5	97,5	97,5
Emulgator	ಹ	B	В	в	rs	rs	ro	В	В	В	B	В	B	В	ซ	æ	ರ	rs
Nr.	Vla	V2	V3	74	.50	90	77	E1	E2	E3	E4	ES	E6	8.0	E7	60	V10	V11

		 												_	_	
Tg	-59,9															
К	621	1071	1181	1436	1504	2680	1198	1566	415	307	5770	1916	1474	4128	1652	1102
S (PE)	4,9	4,5	3,7	4,2	•	4,9	3,7	7	3,5	•	4,5	4,8	5'5	6,7	9'9	4,8
S (Afera)	2,8	3,7	3,4	6'8	2'5	5	4,8	9′9	4,7	2'5	4,1	3,1	2,6	5,4	4,7	4,9
нра	2	•		-	1	1	Ħ	2	2	2	2	2	2	2	2	2
အ	2		•	•	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
AS	0,5	9'0	9'0	0,5	0,5	9'0	0,5	9'0	9'0	0,5	0,5	0,5	9'0	9'0	5'0	0,5
MMA		11	11	11	10	10	10	6	6	6	6	6	6	6	6	6
VAC																
BA											86,5	86,5	86,5	46,5	46,5	46,5
ЕНА	95,5	88,5	88,5	88,5	87,5	87,5	87,5	86,5	86,5	86,5	,			40	40	40
Emulgator	В	q	υ	p	Q ,	υ	ğ	q	υ	q	q	ບ	p	q	ນ	p
Nr.	E8	V1b	V1c	V1d	V(E1)b	V(E1)C	V(E1)d	V(E2)b	V(E2)c	v (E2) d	V(E4)b	V(E4)C	V (E4) d	V(ES)b	V(E5) C	V(E5) d

16

#### Patentansprüche

- Haftklebstoffe, enthaltend eine wäßrige Polymerdispersion,
   dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aufgebaut ist aus
  - 50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl (meth) acrylats (Monomere a)
- 10 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (Monomere b)
  - 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Hydroxyverbindung (Monomere c)
- 0 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Säure oder eines Säureanhydrids (Monomere d) und
- 0 bis 30 Gew.-% andere ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere e)

wobei die Gewichtsangaben auf das Polymer bezogen sind und die Polymerdispersion einen Emulgator, der zu mindestens 5 Gew.-% aus aromatischen C-Atomen besteht (kurz aromatischer Emulgator genannt) oder ein Emulgatorgemisch, welches zu mindestens 10 Gew.-% aus einem aromatischen Emulgator besteht, enthält.

- Haftklebstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
   das Polymer aufgebaut ist aus
  - 60 bis 99,9 Gew.-% Monomere a)
  - 0,05 bis 5 Gew. -% Monomere b)
- 0,05 bis 5 Gew.-& Monomere c)
  - 0 bis 5 Gew.-% Monomere d) und
- 40 0 bis 25 Gew.-% Monomere e).
  - 3. Haftklebstoffe, gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Monomer c) um  $C_1$ - $C_8$ -Hydroxyal-kyl (meth) acrylate handelt.

17

- 4. Haftklebstoffe gemäß einen der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Monomeren b) um Styrol handelt.
- 5 5. Haftklebstoffe gemäß einen der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Monomeren a) um  $C_1$  bis  $C_8$  Alkyl (meth) acrylate handelt.
- 6. Haftklebstoffe gemäß einen der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem aromatischen Emulgator um eine ionische Verbindung mit einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol, welche mindestens eine Sulfatgruppe oder Sulfonatgruppe enthält.
- 15 7. Haftklebstoffe gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem aromatischen Emulgator um eine Verbindung der Formel

- handelt, wobei X für O, S,  $CH_2$ , NH oder  $NR^7$ , ein oder zwei der Reste  $R^1$  bis  $R^6$  für eine Gruppe  $SO_3^ K^+$  und die übrigen Reste  $R^1$  bis  $R^6$  für H oder eine  $C_1^-C_{18}$ -Alkylgruppe,  $R^7$  für eine  $C_1^-C_8$ -Alkylgruppe und K für eine Gegenkation stehen.
- 30 8. Haftklebstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Emulgator um eine Emulgatorgemisch aus

20 bis 95 Gew.-% eines aromatischen Emulgator und

5 bis 80 Gew.-% eines Sulfats der Formel

$$R^8-O-(Z-O)_n - SO-_3 k^+$$
 II

40 handelt, wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

18

 $R^8$ :  $C_1 \cdot C_{18} \cdot Alkyl$ 

Z: CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> oder CH — CH<sub>2</sub>

5

n: eine ganze Zahl von 1 bis 40

10 k: ein Kation

- 9. Mit einem Haftklebstoff gemäß einen der Ansprüche 1 bis 8 beschichtete Etiketten, Folien oder Klebebänder.
- 15 10. Wäßrige Polymerdispersion, enthaltend ein Polymer, aufgebaut aus

50 bis 99,9 Gew. -% Monomere a)

20 0,05 bis 20 Gew.-% Monomere b)

0,05 bis 10 Gew. -% Monomere c)

0 bis 10 Gew. -% Monomere d) und

25

0 bis 30 Gew.-% Monomere e)

und einen Emulgator, der zu mindestens 5 Gew.-% aus aromatischen C-Atomen besteht (kurz aromatischer Emulgator genannt)
oder ein Emulgatorgemisch, welches zu mindestens 10 Gew.-%
aus einem aromatischen Emulgator besteht.

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter anal Application No PCT/EP 00/03811

IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C09J133/08 C08F220/12 C09J7/0	//(C08F220/12,212	:06,
	220:20,2:22)		
		to of the sea of 180	
	International Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC	
	SEARCHED currentation searched (classification system followed by classification system followed by classifi	ition symbols)	
IPC 7	CO9J CO8F	•	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent tha	such documents are included in the fields so	earched
	•		
			N
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data I	base and, where practical, search terms used	
ĺ			
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	elevant passages	Relevant to claim No.
x	EP 0 622 434 A (WACKER CHEMIE G	MBH)	1-6,9,10
"	2 November 1994 (1994-11-02)		
	abstract		
	page 3, line 1 - line 2		
1	page 3, line 12 - line 13 page 3, line 18 - line 35	•	
1	page 3, Time 18 - Time 35 page 3, line 54 -page 4, line 2		
	page 4, line 27 - line 32		
1	examples 1,2		
1	- <b></b>	,	
		-/	
1			
	the desired of the control of the C	Y Patent family members are listed	in anney
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	
* Special ca	ategories of cited documents :	"T" later document published after the inte	mational filing date
	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th	
	dered to be of particular relevance document but published on or after the international	invention  "X" document of particular relevance; the o	claimed invention
filing o	date ent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	t be considered to
which	n is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in	claimed invention
*O* docum	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	document is combined with one or moments, such combination being obvio	ore other such docu-
	means ent published prior to the international filing date but	in the art.	
later t	than the priority date claimed	*&* document member of the same patent	
Date of the	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	ант героп
	27 June 2000	06/07/2000	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	Donis C	
1	Fan: (-21 70) 240 3016	Denis, C	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter anal Application No
PCT/EP 00/03811

	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Dalaman alain N
ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	DE 196 32 202 A (BASF AG) 12 February 1998 (1998-02-12) abstract page 2, line 36 - line 37 page 3, line 20 - line 21 page 3, line 28 - line 33 page 3, line 45 -page 4, line 5 page 4, line 11 examples 1,7	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte: onal Application No PCT/EP 00/03811

Patent document cited in search report		Publication date		atent family nember(s)	Publication date
EP 0622434 A		02-11-1994	DE DE ES FI JP JP US	4306822 A 59400006 D 2074928 T 940768 A 2670976 B 6322343 A 5474638 A	08-09-1994 17-08-1995 16-09-1995 05-09-1994 29-10-1997 22-11-1994 12-12-1995
DE 19632202	Α	12-02-1998	AU AU WO EP	716940 B 3941697 A 9806764 A 0917546 A	09-03-2000 06-03-1998 19-02-1998 26-05-1999

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. .onales Aktenzeichen PCT/EP 00/03811

A. KLASSIF IPK 7	Fizierung des anmeldungsgegenstandes C09J133/08	//(C08F220/12,212	:06,
Nach der Int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
B. RECHER	ACHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol CO9J CO8F	(e)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evit. verwendete s	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 622 434 A (WACKER CHEMIE GMB 2. November 1994 (1994-11-02) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 1 - Zeile 2 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 13 Seite 3, Zeile 18 - Zeile 35 Seite 3, Zeile 54 -Seite 4, Zeile Seite 4, Zeile 27 - Zeile 32 Beispiele 1,2		1-6,9,10
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentlamilie	
"A" Veröffe aber n "E" älteres Anme "L" Veröffe scheir ander soll or ausge "O" Veröffe eine E "P" Veröffe	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen sidedatum veröffentlicht worden ist. Aufdedatum veröffentlicht worden ist. einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ernen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ertlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	kann nicht als auf erfindertschef 1 abg werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann *8.* Veröffentlichung, die Mitglied derselber	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf schotet werden utung; die beanspruchte Erfindung seit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts
	27. Juni 2000	06/07/2000	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (-31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bedlensteter  Denis, C	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter phales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03811

		P 00/03811
C.(Fortsetz Categorie*	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
tategone	Bozaci i kali gi da i valona ilila ililaj, sovan anta anta i aliko Angaba at i in betta anta ini anta anta anta	
A	DE 196 32 202 A (BASF AG) 12. Februar 1998 (1998-02-12) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 36 - Zeile 37 Seite 3, Zeile 20 - Zeile 21 Seite 3, Zeile 28 - Zeile 33 Seite 3, Zeile 45 -Seite 4, Zeile 5 Seite 4, Zeile 11 Beispiele 1,7	1-10
	•	
	·	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter .males Aktenzeichen
PCT/EP 00/03811

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 062243	34	A	02-11-1994	DE DE ES FI JP JP US	4306822 A 59400006 D 2074928 T 940768 A 2670976 B 6322343 A 5474638 A		08-09-1994 17-08-1995 16-09-1995 05-09-1994 29-10-1997 22-11-1994 12-12-1995
DE 196322	202	A	12-02-1998	AU AU WO EP	716940 3941697 9806764 0917546	A A	09-03-2000 06-03-1998 19-02-1998 26-05-1999